

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-84499

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 11 D 7/54  
3/395  
D 06 C 3/02

識別記号

庁内整理番号

7614-4H  
7614-4H  
6791-4L

④ 公開 平成2年(1990)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 漂白剤及び漂白洗浄剤組成物

⑮ 特 願 昭63-235946

⑯ 出 願 昭63(1988)9月20日

⑰ 発 明 者	青 柳	宗 郎	栃木県宇都宮市越戸町117
⑰ 発 明 者	山 田	浩 之	栃木県芳賀郡市貝町市塙宮越前4599
⑰ 発 明 者	高 梨	和 宏	栃木県宇都宮市御幸ヶ原町39-3
⑰ 発 明 者	村 田	守 康	千葉県千葉市磯辺3-17-15
⑰ 出 願 人	花 王 株 式 会 社		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
⑰ 代 理 人	弁 理 士 古 谷 馨		

明 細 書

1. 発明の名称

漂白剤及び漂白洗浄剤組成物

2. 特許請求の範囲

1 (a) 水に溶解して過酸化水素を生成する過酸化

化物、

(b) アルカリ剤、及び

(c) 下記(1)~(5)の条件を全て満たす有機過酸前駆体を融点が40℃以上の有機物で造粒したもの

(1) 過酸化水素と反応してカチオン基を有する有機過酸を生成すること

(2) 有機過酸前駆体及び生成した有機過酸のセルロースに対する吸着量が50~5000 ng/cm<sup>2</sup>であること

(3) ミセル形成濃度が0.1mol/l以上であるか又はミセルを形成しないこと

(4) 過酸生成部位がニトリル基、エステル基又はイミド基であり、ニトリル基の場合は過酸生成率が5%以上、エステル基

又はイミド基の場合は過酸生成率が50%以上であること

(5) 80℃で固体であること

を含有することを特徴とする漂白剤。

2 請求項1記載の漂白剤を含有することを特徴とする漂白洗浄剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は漂白剤及び漂白洗浄剤組成物に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

塩素系漂白剤は使用できる繊維に制限があり、又、色、柄物には使用できず、更に独自のにおいを有していることなどから、これらの欠点のない酸素系漂白剤が最近著しく普及しはじめている。

この酸素系漂白剤としては、過炭酸ナトリウム、過硼酸ナトリウムが漂白性能及び安定性などの面から特に利用されている。

酸素系漂白剤は塩素系漂白剤に比べ漂白力が

弱く、各種有機過酸前駆体（漂白活性化剤）が併用されている。例えばアセトニトリル、マロンニトリル、フタロニトリル、ベンゾイルイミノジアセトニトリルの如きニトリル、グルコースペンタアセテート、オクタアセチルシュクロース、トリアセチン、ソルビトールヘキサアセテート、アセトキシベンゼンスルホン酸塩、又はトリアセチルシアヌル酸、クロルギ酸メチルのようなO-アセチル化物、N,N,N',N'-テトラアセチルエチレンジアミン、又はテトラアセチルグリコリルウリル、N-ベンゾイルイミダゾール、ジ-N-アセチルジメチルグリオキシム、1-フェニル-3-アセチルヒダントイン、N,N-ジアセチルアニリン、N-アセチルジグリコリミド、ジアセチルメチレンジホルムアミドのようなN-アシル化物、及び無水フタル酸、無水コハク酸、無水安息香酸、無水グルタル酸、アルキル硫酸無水物、カルボン酸と有機スルホン酸の無水物のような酸無水物、ジ-（メタンスルホニル）ジメチルグリオキシムのようなス

ルホニルオキシム、ジ-エチルベンゾイル燐酸塩のようなアシル化燐酸塩、フェニルスルホネートエステル、ジフェニルホスフィニックアジドのような有機燐酸アジド、ジフェニルジスルホンのようなジスルホン、その他N-スルホニルイミダゾール、シアナミド、ハロゲン化トリアジンなど各種有機過酸前駆体の研究がなされてきた。

しかしながら、これらの有機過酸前駆体を併用しても漂白力は未だ不充分であった。

本発明は、優れた漂白力を有し、かつ長期間貯蔵された後も漂白力が低下しない漂白剤及び漂白洗浄剤を得ることを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、特定の条件を満たす有機過酸前駆体を用いることにより前記課題を満たす漂白剤及び漂白洗浄剤が得られることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、

- (a) 水に溶解して過酸化水素を生成する過酸化物、
  - (b) アルカリ剤、及び
  - (c) 下記(1)～(5)の条件を全て満たす有機過酸前駆体を融点が40℃以上の有機物で造粒したもの
    - (1) 過酸化水素と反応してカチオン基を有する有機過酸を生成すること
    - (2) 有機過酸前駆体及び生成した有機過酸のセルロースに対する吸着量が50～5000ng/cm<sup>2</sup>であること
    - (3) ミセル形成濃度が0.1mol/l以上であるか又はミセルを形成しないこと
    - (4) 過酸生成部位がニトリル基、エステル基又はイミド基であり、ニトリル基の場合は過酸生成率が5%以上、エステル基又はイミド基の場合は過酸生成率が50%以上であること
    - (5) 80℃で固体であること
- を含有することを特徴とする漂白剤、及びこの

漂白剤を含有することを特徴とする漂白洗浄剤組成物を提供するものである。

本発明に用いられる(a)成分の水に溶解して過酸化水素を生成する過酸化物としては有機及び無機過酸化水素付加物である炭酸ナトリウム・過酸化水素付加物（過炭酸ソーダ）、トリポリリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、尿素・過酸化水素付加物、又は4Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>・NaCl等が例示される。又、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等の無機過酸化物も使用できる。この中でも特に炭酸ナトリウム・過酸化水素付加物、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物が好ましい。(a)成分の過酸化物は本発明の漂白剤中に1～90重量%配合される。

本発明に用いられる(b)成分のアルカリ剤としては水溶性アルカリ性無機塩が好ましく、例えば、炭酸塩、重炭酸塩、珪酸塩、オルトリン酸

塩、メタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩などが挙げられる。塩としてはナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩が好ましい。(b)成分は本発明の漂白剤中に2~70重量%、好ましくは5~50重量%配合され、漂白性能の向上及び漂白性能の安定化をもたらす。

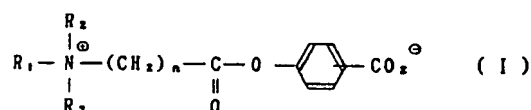
本発明に用いられる(c)成分の造粒物の原料となる有機過酸前駆体は前記(1)~(5)の条件を全て満たさなければならない。

条件(1)及び(2)は、有機過酸前駆体及びこれと過酸化水素が反応して生じた有機過酸がカチオン基を有しており、セルロース繊維あるいは汚れに対し吸着性であることを示す。セルロースに対する吸着量が50ng/cm<sup>2</sup>未満では衣類又は汚れ表面上での漂白効率が不充分であり、又、衣類への汚れの再付着及び衣類からのすすぎ離脱性の面から吸着量は5000ng/cm<sup>2</sup>を越えてはいけない。好ましくは吸着量は200~2000ng/cm<sup>2</sup>である。

明した。

本発明において、(c)成分の造粒物は、融点が40℃以上の有機物、例えば非イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、高級アルコール、高級脂肪酸などを造粒助剂として用い、公知の方法で前記有機過酸前駆体を造粒することにより得られる。80℃で液化する有機過酸前駆体は造粒しても漂白剤又はアルカリ系で不安定である。これは有機過酸前駆体の一部が造粒の際造粒助剂と共に溶解するため、漂白剤、アルカリ剤と接触しやすい状態になっているためと推測される。

本発明に用いられる有機過酸前駆体は上記の如き(1)~(5)の条件を全て満たすものであれば特に限定されないが、具体的には、例えば次の式(1)



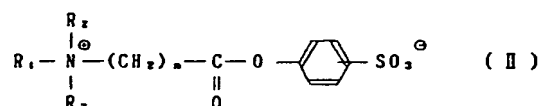
条件(3)は、有機過酸の生成速度に関係する。ミセル形成濃度が0.1mol/l未満では溶液中での反応が遅く、漂白又は洗浄時間内で漂白が充分に行われない。

条件(4)は充分な漂白を行うための有機過酸の必要量である。この値は過酸生成部位の構造によって異なるが、これは生成した有機過酸の酸化速度と関係していると考えられる。過酸生成部位がニトリル基の場合は過酸生成率が5%以上、好ましくは10%以上、エステル基又はイミド基の場合は過酸生成率が50%以上、好ましくは70%以上であれば漂白は充分に行われる。

上記(1)~(4)の条件は優れた漂白力を得るための有機過酸前駆体の必須要件であるが、更に有機過酸前駆体が漂白剤及び漂白洗浄剤中で安定であるためには漂白剤及びアルカリに安定であることが要求される。このため有機過酸前駆体は造粒して配合されなければならないが、造粒して安定化させるためには有機過酸前駆体は80℃までは液化しないことが必要であることが判

(式中、R<sub>1</sub>は炭素数1~22のアルキル基、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は低級アルキル基、nは1~5の整数である。)で表される両性化合物

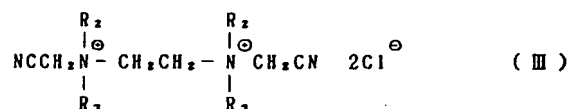
式(II)



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, nは前記の通り)

で表される両性化合物、

式(III)



(式中、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は前記の通り)

で表される化合物等が挙げられる。

本発明において、これらの有機過酸前駆体の配合量は過酸化物(a)と有機過酸前駆体のモル比が過酸化物/有機過酸前駆体=99.9/0.1~20/80、好ましくは99/1~50/50の範囲となる量である。

上記の如き(a)~(c)成分からなる本発明の漂白剤を、洗剤常用成分と混合して本発明の漂白洗剤組成物が得られる。

本発明に用いられる洗剤常用成分としては、次の様なものが挙げられる。

アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はエステル、アルキル又はアルケニルエーテルのカルボン酸塩などアニオン界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイドなどのノニオン界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤、スルホン酸型両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などの界面活性剤；

ケイ酸塩、炭酸塩、セスキ炭酸塩(Na, K, Mg塩など)などのアルカリ剤及び硫酸塩などの中性無機塩；

オルトリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、クエン酸塩、イソクエン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアセタールカルボン酸塩、ゼオライトなどの2価金属イオン捕捉剤；

ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコールなどの再汚染防止剤；

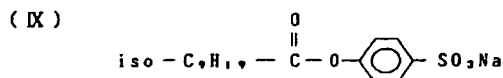
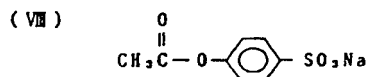
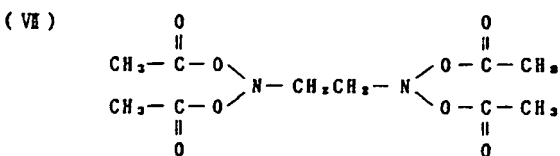
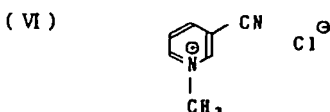
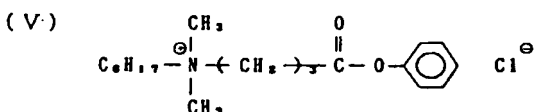
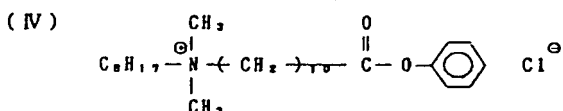
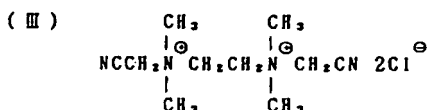
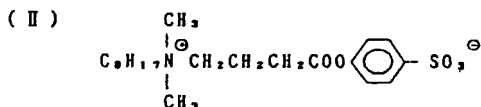
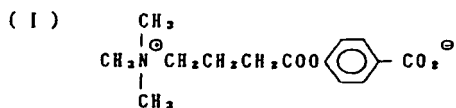
プロテアーゼ、エスベラーゼ、リパーゼ、セルラーゼなどの酵素；

その他ケーキング防止剤、漂白活性化剤、酸化防止剤、螢光染料、香味付剤、光活性化漂白剤、香料など。

#### (実施例)

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、実施例においては次の(I)~(IX)に示す有機過酸前駆体を用いた。



これら(I)~(IX)の有機過酸前駆体の物性を表1に示す。

尚、物性は以下に示す方法により測定した。

#### <セルロースに対する吸着量の測定>

有効酸素量が0.013%となるように過炭酸ソーダを0℃の水に溶解し、この中にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と等モルになるように有機過酸前駆体を添加し、溶解後、東洋濾紙特製セルロースパウダーD(40~100メッシュ)を4g/50mlの割合で添加し、15分攪拌後、グラスフィルターを用いて濾過を行い、 $-\text{N}^+$ を持つものに関しては、濾液及びパウダーのケルダール窒素の分析に

より吸着量を求め、 $-\text{N}^+$ を持たない過酸を

生じるものに関しては、有機酸素を分解後、濾液中のカルボン酸をイオンクロマトグラフィーにより分析し、その変化量から吸着量を求めた。

#### <ミセル形成濃度の測定>

協和科学製協和CBVP式表面張力計A-3型を用いて20℃における表面張力測定より有機過酸前駆体のミセル形成濃度を求めた。

#### <過酸生成率測定法>

過炭酸ソーダ0.3g及び下記のアニオン系の洗剤<sup>1)</sup>0.3gを75mlの水道水に溶解した液に有機過酸前駆体を過炭酸ソーダ中の過酸化水素に対して1/16当量となるように溶解し、20℃で3分反応後、0.3%のカタラーゼ溶液2.5mlを添加し1分間攪拌した後、20%硫酸10ml、10%ヨウ化カリウム溶液を添加し、1/10Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、下記式により過酸生成率を求める。

過酸生成率(%) =

$$\frac{\text{チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量 (ml)}}{3.2 \text{ (ml)}^{2)}} \times 100$$

#### 1) アニオン系洗剤

直鎖アルキルベンゼン	
スルホン酸ソーダ(C <sub>12-13</sub> )	25 %
アルキル硫酸ソーダ(C <sub>12-13</sub> )	8 %
炭酸ソーダ	20 %
芒硝	バランス

2) 有効酸素13.5%過炭酸ソーダを使用した時の過酸生成率 100%の滴定量。

表 1

有機過酸前駆体	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
セルロースに対する吸着量 (ng/cm <sup>2</sup> )	451	794	263	1430	827	311	0	0	25
ミセル形成濃度 (mol/l)	0.1 以上	0.1 以上	0.1 以上	$1.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	0.1 以上	0.1 以上	0.1 以上	$4.1 \times 10^{-4}$
過酸生成率 (%)	87.1	85.3	14.1	15.1	38.7	0	67.8	89.3	79.1
80℃における形態	固体	固体	固体	固体	油状	固体	固体	固体	固体

(注) I～IIIは本発明品、IV～IXは比較品

## 実施例1(浸漬漂白の漂白効果)

表2記載の漂白剤組成物を有効酸素0.013%となるように20℃の水300mlに溶解し、下記方法で調製した紅茶汚染布(8×8cm<sup>2</sup>、5枚)を用いて30分浸漬漂白を行い、水洗い、乾燥後、下式により漂白率を求めた。尚、漂白率の測定は調整直後の組成物、40℃、1週間保存後の組成物の2通りについて行った。尚、本実験に使用した有機過酸前駆体はパルミチン酸15%造粒物である。

結果を表2に示す。

紅茶汚染布の漂白率：

$$\text{漂白率}(\%) = \frac{\text{漂白後の反射率} - \text{漂白前の反射率}}{\text{白布の反射率} - \text{漂白前の反射率}} \times 100$$

反射率は日本電色工業製 NDR-101DP で460

nmフィルターを使用して測定した。

紅茶汚染布：

日東紅茶(黄色パッケージ)80gを3ℓのイオン交換水にて約15分間煮沸後、糊抜きしたサシ木綿でこし、この液に木綿金布#2003布を

浸し、約15分間煮沸する。そのまま火よりおろし、2時間程度放置後自然乾燥させ、洗液に色のつかなくなるまで水洗し、脱水、プレス後、10cm×10cmの試験片とし、実験に供した。

表 2

漂白剤組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	00
過炭酸ソーダ(重量%)	80	22.0	16.1	34.3	14.5	17.7	31.6	37.6	23.8	18.4
炭酸ソーダ(重量%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
有機過酸前駆体(I)の造粒物(重量%)		58								
有機過酸前駆体(II)の造粒物(重量%)			63.8							
有機過酸前駆体(III)の造粒物(重量%)				45.7						
有機過酸前駆体(IV)の造粒物(重量%)					65.5					
有機過酸前駆体(V)の造粒物(重量%)						62.3				
有機過酸前駆体(VI)の造粒物(重量%)							48.4			
有機過酸前駆体(VII)の造粒物(重量%)								42.4		
有機過酸前駆体(VIII)の造粒物(重量%)									56.2	
有機過酸前駆体(IX)の造粒物(重量%)										61.6
漂白率(%)**	5.3	65	66	63	18	35	2.6	21	25	11
漂白率(%)**	5.2	61	60	59	17	11	1.0	20	23	10

(注)(1) Na(2)~(4)は本発明品、他は比較品。

(2) 有機過酸前駆体の含有量は過炭酸ソーダより生成する過酸化水素量と当モル。

(3) \*1 配合直後の組成物を使用。

\*2 40℃/1週間保存後の組成物を使用。

## 実施例2

下記組成の重質洗剤に表2記載の漂白剤組成物Na(1)~00を、過炭酸ソーダ含有量が10重量%になるように配合し漂白洗浄剤組成物を得た。

40℃で1週間保存した漂白洗浄剤組成物を0.133%含有する洗浄液に実施例1と同様の方法で調製した紅茶汚染布(8×8cm<sup>2</sup>、5枚)を用いてターゲットメーターで20℃、10分洗浄した後、水洗い、乾燥後、実施例1と同様の方法により漂白率を求めた。

結果を表3に示す。

## &lt;重質洗剤組成&gt;

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ  
(C<sub>12-13</sub>)

25%

アルキル硫酸ソーダ(C<sub>14-15</sub>)

7

ポリオキシエチレンアルキルエーテル  
(C<sub>12-13</sub>, EO=10)

3 %

牛脂脂肪酸ソーダ

3

ゼオライト

28

ケイ酸ソーダ

10

炭酸ソーダ

10

硫酸ソーダ

バランス

ポリエチレングリコール (MW 13000)

2

エチレンジアミン四酢酸ソーダ

3

水分

5

100

表 3

漂白洗浄剤 組成物 No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
表2の漂白剤 組成物 No	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
漂白率(%)	0.3	17.1	17.5	17.3	8.5	7.9	0.2	5.8	6.1	5.1

(注) No 2～4 は本発明品、他は比較品